

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-219338

(43)Date of publication of application : 06.08.2002

(51)Int.Cl.

B01D 53/94
B01D 53/86
F01N 3/08
F01N 3/10
F01N 3/28

(21)Application number : 2001-360310

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF
ADVANCED INDUSTRIAL &
TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 27.11.2001

(72)Inventor : MIYADERA TATSUO
UKISU YUUJI
KAMEOKA SATOSHI
KUNIMORI KIMIO

(30)Priority

Priority number : 2000359162 Priority date : 27.11.2000 Priority country : JP

(54) METHOD FOR REDUCTION TREATMENT OF NITROGEN OXIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a treatment method capable of efficiently reducing and removing nitrogen oxide from an exhaust gas even in a wide temperature range and even if a gas such as water vapor exists.

SOLUTION: A nitrogen oxide-containing gas is contacted with an oxygen- containing compound such as methanol, dimethyl ether or the like using a catalyst mainly containing H type ferrierite(H-FER), i.e., one kind of zeolite, for example, H-FER itself, a catalyst in which various kinds of metal ions or metal compounds are carried on the H-FER or a mixture of these and a third component such as alumina and silica, as the catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.03.2003

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-219338

(P2002-219338A)

(43) 公開日 平成14年8月6日(2002.8.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード(参考)
B 0 1 D 53/94		F 0 1 N 3/08	B 3 G 0 9 1
53/86	Z A B	3/10	A 4 D 0 4 8
F 0 1 N 3/08		3/28	3 0 1 C
3/10		B 0 1 D 53/36	1 0 2 A
3/28	3 0 1		Z A B

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-380310(P2001-380310)	(71) 出願人	301021533 独立行政法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1
(22) 出願日	平成13年11月27日(2001.11.27)	(72) 発明者	宮寺 達雄 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
(31) 優先権主張番号	特願2000-359162(P2000-359162)	(72) 発明者	浮須 祐二 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
(32) 優先日	平成12年11月27日(2000.11.27)	(72) 発明者	亀岡 聡 茨城県つくば市天王台1丁目1番地1 筑波大学内
(33) 優先権主張国	日本(J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物の還元処理方法

(57) 【要約】

【課題】 広い温度範囲においても、また水蒸気などのガスが存在しても排ガス中から効率よく窒素酸化物を還元除去できる処理方法を提供すること。

【解決手段】 ゼオライトの一種であるH型フェリエライト(H-FER)を主成分とした触媒例えばH-FERそのもの、H-FERに種々の金属イオン又は金属化合物を担持させたもの、或いはこれらとアルミナやシリカなどの第三成分との混合物を触媒として用い、窒素酸化物含有ガスを、メタノール、ジメチルエーテル等の含酸素化合物と接触させる。

(2)

特開2002-219338

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒素酸化物を含有する排ガスを、触媒の存在下、含酸素化合物と接触させてそれに含まれる窒素酸化物を還元処理する方法において、触媒としてH型フェリエライト含有触媒を用いることを特徴とする窒素酸化物の還元処理方法。

【請求項2】 H型フェリエライトが、金属イオン及び／又は金属化合物を担持させたものであることを特徴とする請求項1記載の窒素酸化物の還元処理方法。

【請求項3】 H型フェリエライト含有触媒が、第3成分として、アルミナ又はシリカを含有するものであることを特徴とする請求項1又は2記載の窒素酸化物の還元処理方法。

【請求項4】 含酸素化合物が、アルコール又はエーテルであることを特徴とする請求項1乃至3何れか記載の窒素酸化物の処理方法。

【請求項5】 アルコールが、メタノールであることを特徴とする請求項4記載の窒素酸化物の処理方法。

【請求項6】 エーテルが、ジメチルエーテルであることを特徴とする請求項5記載の窒素酸化物の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、窒素酸化物を含有する各種燃焼排ガス及び産業設備からの排ガスから窒素酸化物を還元処理する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】各種排ガス中に含まれる窒素酸化物（NOx；NO+NO₂の混合ガス）は、光化学スモッグの原因や健康上好ましくないものとされ、その処理対策が積極的に進められてきている。

【0003】ボイラ等の大型固定燃焼装置からのNOxについては、アンモニアを還元剤に用いるアンモニア選択還元法が実用化され、またガソリン自動車からの排ガスについては、三元触媒が実用化されている。

【0004】しかし、ディーゼルエンジンやリーンバーンガソリンエンジン、リーンバーンガスエンジン等からの排ガスは残存未燃分を完全酸化するのに必要な理論量より多くの酸素を含むため、上記三元触媒を適用することはできない。

【0005】そのため、酸素が過剰に残存する排ガス中のNOxを選択的に還元する方法として、炭化水素類やメタノールなどの含酸素化合物を還元剤として用いる方法が提案されている。

【0006】前者の炭化水素類による還元方法は、水分やSOxの存在下でNOx除去性能が低下するという問題があり、まだこれに耐え得る触媒は開発されていない。

【0007】後者の含酸素化合物による還元方法は、このような問題がなく優れた方法であるため、特に触媒に関する数多くの提案がなされている。このような提案と

しては、例えば、アルミナに銀を担持した触媒（特許第2516145号、AppliedCatalysis B, Vol. 2 pp.199-205(1993)）、第4周期遷移金属の金属アルミネート一種のみからなる触媒（特許第2547124号）、プロトンゼオライト、アルミナ、第4周期遷移金属とアルミナとのスピネル型金属アルミネートから選ばれる一種以上の触媒（特許第2506598号）等が挙げられる。

【0008】しかし、前記した触媒による窒素酸化物の還元除去方法は、総じて、処理温度範囲が狭く、また排ガス中に含まれる水蒸気などの他の成分の影響を受け、NOxの除去性能が未だ不十分であるという問題を依然として抱えているのが現状である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の事情に鑑みなされたものであって、広範囲な温度領域で、かつ水蒸気などの影響を受けずに、NOxを含有する排ガスからNOxを効率的に低減し得る、排ガスからの窒素酸化物の効率的な除去方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、窒素酸化物を含有する排ガスを触媒の存在下で還元し、それに含まれる窒素酸化物を除去する方法を鋭意検討した結果、特別なゼオライトであるH型フェリエライト触媒を用い、窒素酸化物含有ガスを、たとえばメタノール、ジメチルエーテル等の含酸素化合物と高温下で接触させると、窒素酸化物が効率よく還元処理できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】本発明によれば、窒素酸化物を含有する排ガスを、触媒の存在下、含酸素化合物と接触させてそれに含まれる窒素酸化物を還元処理する方法において、触媒としてH型フェリエライト含有触媒を用いることを特徴とする窒素酸化物の還元処理方法が提供される。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の処理対象となる排ガスには、ガソリン自動車、ディーゼル自動車、ディーゼルエンジンやリーンバーンガスエンジン、ガスタービン等を用いた発電設備、ボイラや加熱炉、焼結炉等の産業設備、火力発電所、廃棄物焼却炉などからのNOx含有排ガスが全て含まれる。本発明において、好ましく対象とされる排ガスは、ガス未燃分を完全酸化するのに必要な理論量より多くの酸素を含み、かつNOxを含有している排ガスである。

【0013】また、排ガス中のNOxの含有量は排ガスの組成に応じて、適宜変化させたものとして供給することができる。一般には、NOxの含有量は、0.0001～10体積％、好ましくは0.001～1体積％の範囲のものである。

【0014】この排ガスには勿論NOxの他に他のガス

(3)

特開2002-219338

3

が含まれていても良く、このようなガスとしては、例えば、 CO 、 H_2O 、 H_2 、 SO_x 、未燃炭化水素、未燃含酸素化合物などのガスが挙げられる。具体的には、 CO は0～5体積％及び H_2O は0～20体積％、 H_2 は0～2体積％、 SO_x は0～1体積％、の範囲で含有していても差し支えない。この場合、未燃炭化水素、未燃含酸素化合物などの存在は NO_x の還元に有利に働く。また、一般に不活性であると言われている窒素、炭酸ガスなどのガスを含んでいてもよいことは勿論である。

【0015】本発明で用いる還元性ガスは含酸素化合物であり、このような化合物としてはアルコール類、エーテル類、エステル類、アルデヒド類、ケトン類、有機酸類などが挙げられる。

【0016】具体的には、アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノールなどが、エーテル類としては、ジメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、メチルターシャリブチルエーテルなどが例示される。これらの含酸素化合物は単独もしくは2種以上の混合として使用することもできる。

【0017】本発明で好ましく使用される含酸素化合物は、アルコール類、エーテル類であり、特に好ましいのはメタノール、ジメチルエーテルである。含酸素化合物の使用量に特別な制約はないが、排ガス中の NO_x に対して炭素数換算で0.2～5倍のモル数、好ましくは0.5～3倍のモル数とするのが適当である。

【0018】本発明で使用される触媒は、H型フェリエライト（以下、H-FERともいう）を含有したものから構成される。本発明でいう、H型フェリエライトとは、例えばフェリエライト中のカチオンをイオン交換法によりアンモニウムイオンで置換した後、通常300℃程度での焼成によって NH_4 が除去され、Hが残存した構造を有するもので、従来公知のものが全て包含される。なお、フェリエライトとは、ゼオライトの一種であり、その結晶構造は通常、斜方晶系に属し、空間群は Immm とされている。また、フェリエライトの単位格子の典型的な化学組成は $\text{Na}1.5\text{Mg}_2[(\text{AlO}_3)_5.5(\text{SiO}_3)_30.5]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ で表され、その格子定数はa軸=1.92nm、b軸=1.41nm、c軸=0.75nmであるが、周知のようにゼオライトは不定比化合物であり、ここに示した組成がフェリエライトの唯一の組成ではないことは勿論である。通常、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比（モル比、以下同様）がおおよそ10～70のフェリエライトが合成されているが、合成後、フェリエライトを化学処理してアルミニウムを除去することにより、構造を変えずに $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比をさらに大きくすることが可能であり、また、上記のフェリエライトの組成式中のナトリウムやマグネシウムを他のカチオンで置き換えたものも本発明の原料フェリエライトとして使用することができる。

【0019】本発明でいう、H型フェリエライト含有触媒とは、H型フェリエライトそれ自体、H型フェリエ

4

ライトに金属イオン及び／又は金属化合物を担持させたもの、或いはこれらにアルミナ、シリカ、チタニアなどの第3成分を含有させたもの等が包含される。本発明者は長年の研究の結果、H型フェリエライトが意外にも NO_x 還元触媒として有効であることを知見したが、H型フェリエライトに金属イオン及び／又は金属化合物を担持させたもの、またこれらにアルミナ又はシリカのような第3成分を混合したものは、その NO_x 還元能力がH型フェリエライト単独のものに比しより一層増大し、また低温性能が更に向上することを見出した。

【0020】本発明でH型フェリエライトに担持させる金属イオン及び／又は金属化合物としては、例えば、鉄、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、タンゲステン、インジウム、スズ、イリジウム、及び白金から選ばれる金属のイオン及び／又は該金属から形成される金属化合物が挙げられる。

【0021】また、金属化合物の形態としては、酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、硫酸塩などの金属塩などが例示される。本発明で好ましく使用される金属イオン種は鉄、コバルト、銀であり、特に2価の鉄イオン、コバルトイオンが好ましく使用される。

【0022】本発明の金属イオン及び／又は金属化合物を担持したH型フェリエライト触媒は、それ自体公知の方法例えば、上記金属イオン及び／又は金属化合物をイオン交換法、含浸法、固体イオン交換法等によりH型フェリエライトに担持した後、これを加熱処理することにより調製される。

【0023】イオン交換法による触媒合成に際しては、粉末の状態にあるH型フェリエライトを水に懸濁した後、交換しようとする金属塩化合物等を含有している水溶液と合し、十分に攪拌し懸濁状態となるようにすればよい。また、このイオン交換法は、一般に室温～95℃の温度で行えばよい。金属塩化合物の濃度に制限はなく、必要に応じて適宜濃度を変更して用いることができる。

【0024】含浸法による触媒合成に当たっては、例えば、乾燥したH型フェリエライトに金属塩化合物を含有する水溶液を含浸させればよい。なお、イオン交換法や含浸処理法で得られる、金属種を担持したH型フェリエライトは、空气中で焼成して用いることが望ましい。

【0025】固体イオン交換法によってH型フェリエライトに金属種を担持する場合には、金属酸化物又は金属塩化合物等の粉末とH型フェリエライト粉末とを良く混合した後、空气中で焼成すればよい。焼成温度は、一般に300～550℃の温度が用いられる。

【0026】また、上記の金属及び金属化合物は、H型フェリエライト中で、イオン、酸化物、ハロゲン化物、塩のいずれの状態であっても良い。一般に、焼成後の触

5

媒構造は、イオン交換で担持した金属種はイオンの形で、含浸法で担持した金属種は酸化物の形で、固体イオン交換法で担持した金属種は酸化物又は塩の形で適宜存在するが、本発明の触媒構造がこれらの状態に限定されないことは勿論である。

【0027】また、上記の金属種はH型フェリエライト中に複数担持しても差し支えない。例えば、鉄イオンとコバルトイオン、タングステン酸化物とモリブデン酸化物、タングステン酸化物とバナジウム酸化物、鉄イオンとタングステン酸化物などの組み合わせを挙げることができる。

【0028】このようにして得られるH型フェリエライト中の金属種の担持量（金属元素換算）は、一般に0.001～20重量％、好ましくは0.002～10重量％である。

【0029】また、上記各手法によって得られる触媒を実際の排ガス処理に用いる場合、その形状は、ペレット状にとどまらず、ハニカム状、格子状、板状、円柱状などの形で用いることができる。ハニカム状、格子状、板状などにする場合、触媒そのものを該形状に加工してもよいし、コーゼライトなどからなるハニカム状、格子状、板状などの基体上にウォッシュコート法などを用いて触媒をコートしてもよい。また、ハニカム状、格子状、板状などの基体上にフェリエライトを直接合成したところへ金属種を導入して触媒を形成せしめてもよい。本発明において触媒自体を形状加工する際には、バインダーを用いることが好ましい。バインダーとしてはアルミナゾル、シリカゾル、ベントナイト、粘土、ポリビニルアルコール等が挙げられる。バインダーとして特にアルミナゾルやシリカゾルを用いると、第3成分としてアルミナやシリカを添加する場合のアルミナ源やシリカ源になり、後記する実施例から明らかなように、NO_x還元触媒の低温性能が向上するので、本発明においては、バインダーとしてアルミナゾルやシリカゾルを用いることが望ましい。

【0030】本発明における還元処理反応は、上記触媒を配置した反応器を容易し、含酸素化合物の存在下、NO_x含有排ガスを通過させることにより行えばよい。具体的には、触媒層を設置した部位より上流側で含酸素化合物を排ガス中に添加し、温度200～700℃、好ましくは250～600℃、標準状態における圧力0.5～2気圧で触媒上でNO_xと反応させればよい。

【0031】この場合、原排ガス中の未燃炭化水素、未燃含酸素化合物などの濃度が高い場合には、添加するメタノール及び／又はジメチルエーテルなどの含酸素化合物の添加量を適宜減らしても差し支えない。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0033】〔触媒の調製例（H型フェリエライト成形

(4)

特開2002-219338

6

体の調製）] 東ソー製のH型フェリエライト（H-FER、SiO₂/Al₂O₃ = 17.9（モル比））粉末4gをポリビニルアルコール1.20gとよく混合後、水8.0gを加えてよく練り、円柱状に成形した。成形品を90℃で3時間乾燥した後粉碎し、110℃で2時間乾燥後、10時間かけて550℃まで昇温し、さらに550℃に8時間保持して焼成した（全て空気中）。焼成後ふるい分けし、0.25～2.0mmのものを試験に供した。焼成後は、ポリビニルアルコールが失われ、H型フェリエライトのみが残る。これをH-FER(100)と表記する。

【0034】実施例1

調製例で用いた、H-FER(100)触媒 9.5mlを充填した反応管にNO 1000ppm、メタノール 2000ppm、O₂ 10%、バランスHeの組成のガスに水分を10%添加したガスを空間速度12,800/hで流して反応させた。反応ガス中のNO及びNO_xの濃度は、化学発光式窒素酸化物分析計を用いて測定した。NO_xの除去率（（入口NO_x濃度－補正済みの出口NO_x濃度）／入口NO_x濃度）を表1に示す。なお、補正済みの出口NO_x濃度とは、NO_xのうちのNO₂の一部がドレイン水（反応後のガスは冷却して水分を除去してから窒素酸化物分析計に導入されるが、冷却時に生じる凝縮水分）に溶解して失われる分を補正したものである。

【0035】実施例2

調製例で用いたのと同じH-FER粉末3gに、触媒化成工業製アルミナゾル（商品名：カタロイド AS-3）8.4gをバインダーとして添加してよく混合し、円柱状に成形した。成形品を室温で3時間、110℃で2時間乾燥後、10時間かけて550℃まで昇温し、さらに550℃に8時間保持して焼成した（全て空気中）。焼成後、粉碎、ふるい分けし、0.25～2.0mmのものを試験に供した。完成品中のバインダー（アルミナ）の量は、約20重量％である。上記のように調製した触媒（H-FER(80)と表記する）9.5mlを用いて、実施例1と同じ条件で試験した結果を表1に示す。

【0036】実施例3

調製例で用いたのと同じH-FER粉末3gに、実施例2で用いたのと同じカタロイド（AS-3）32.7gをバインダーとして添加してよく混合し、水分が適度な量になるまで90℃で乾燥後、円柱状に成形した。成形品を室温で3時間、110℃で2時間乾燥後、10時間かけて550℃まで昇温し、さらに550℃に8時間保持して焼成した（全て空気中）。焼成後、粉碎、ふるい分けし、0.25～2.0mmのものを試験に供した。完成品中のバインダー（アルミナ）の量は、約50重量％である。上記のように調製した触媒（H-FER(50)と表記する）9.5mlを用いて、実施例1と同じ条件で試験した結果を表1に示す。

【0037】実施例4

調製例で用いたのと同じH-FER粉末3gに、バインダーとして触媒化成工業製シリカゾル（商品名：カタロイド

50

(5)

特開2002-219338

7

8

S-20L) 3.4gと水3.0mlを添加してよく混合し、円柱状に成形した。成形品を室温で3時間、110°Cで2時間乾燥後、10時間かけて550°Cまで昇温し、さらに550°Cに8時間保持して焼成した(全て空気中)。焼成後、粉碎、ふるい分けし、0.25~2.0mmのものを試験に供した。完成品中のバインダー(シリカ)の量は、約20重量%である。上記のように調製した触媒(H-FER(シリカ)と表記する)9.5mlを用いて、実施例1と同じ条件で試験した結果を表1に示す。

【0038】実施例5

水350mlの中に窒素ガスを毎分100mlの流速で流して、1時間バブリングした後、窒素ガスによるバブリングを継続しながら、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2.62gを水に溶かし、A液を調製した。次に、水150mlの中に窒素ガスを毎分100mlの流速で流して1時間バブリングした後、窒素ガスによるバブリングを継続しながら、実施例1で用いたのと同じH-FER粉末4gを投入して懸濁させ、B液を調製した。窒素ガスによるバブリングを継続しながらB液をA液に合し、攪拌しながら50°Cに20時間保持して、 $\text{Fe}^{(+2)}$ イオンによるイオン交換を行った。イオン交換後の試料をろ過により分離し、蒸留水で12回洗浄した。その後、110°Cで2時間乾燥した後、5時間かけて500°Cまで昇温し、さらに500°Cに8時間保持して焼成した(全て空気中)。Feの担持量は0.93wt%であった。このようにして得た $\text{Fe}^{(+2)}$ イオンを担持したH型フェリエライト粉末の全量に、実施例3で用いたのと同じカタロイド(AS-3) 10.3gをバインダーとして添加し、円柱状に成形した。成形品を室温で3時間、110°Cで2時間乾燥後、10時間かけて500°Cまで昇温し、さらに500°Cに8時間保持して焼成した(全て空気中)。焼成後、粉碎、ふるい分けし、0.25~2.0mmのものを試験に供した。完成品中のバインダー(アルミナ)の量は、約20重量%である。上記のように調製した触媒(Fe(II)-H-FERと表記する)9.5mlを用いて、実施例1と同じ条件で試験した結果を表1に示す。

【0039】実施例6

水350mlの中に $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2.35gを溶かした(A液)。調製例で用いたのと同じH-FER粉末4gを水150ml中に投入して懸濁させた(B液)。B液をA液に合し、攪拌しながら60°Cに20時間保持して、 $\text{Co}^{(+2)}$ イオンによるイオン交換を行った。イオン交換後の試料をろ過により分離し、蒸留水で12回洗浄した。その後、110°Cで2時間乾燥した後、5時間かけて500°Cまで昇温し、さらに500°Cに8時間保持して焼成した(全て空気中)。Coの担持量は1.1wt%であった。このようにして得た $\text{Co}^{(+2)}$ イオンを担持したH型フェリエライト粉末の全量に、実施例2で用いたのと同じカタロイド(AS-3) 10.3gをバインダーとして添加し、円柱状に成形した。成形品を室温で3時間、110°Cで2時間乾燥後、10時間かけて500°Cまで昇温し、さらに500°Cに8時間保

持して焼成した(全て空気中)。焼成後、粉碎、ふるい分けし、0.25~2.0mmのものを試験に供した。完成品中のバインダー(アルミナ)の量は、約20重量%である。上記のように調製した触媒(Co-H-FERと表記する)9.5mlを用いて、実施例1と同じ条件で試験した結果を表1に示す。

【0040】実施例7

水350mlの中に硝酸銀0.64gを溶かした(A液)。調製例で用いたのと同じH-FER粉末4gを水150ml中に投入して懸濁させた(B液)。B液をA液に合し、容器をアルミホイルで覆って光を遮り、攪拌しながら80°Cに20時間保持して、 $\text{Ag}^{(+1)}$ イオンによるイオン交換を行った。イオン交換後の試料をろ過により分離し、蒸留水で12回洗浄した。その後、110°Cで2時間乾燥した後、5時間かけて500°Cまで昇温し、さらに500°Cに8時間保持して焼成した(全て空気中)。Agの担持量は0.6wt%であった。このようにして得た $\text{Ag}^{(+1)}$ イオンを担持したH型フェリエライト粉末の全量に、実施例2で用いたのと同じカタロイド(AS-3) 10.3gをバインダーとして添加し、円柱状に成形した。成形品を室温で3時間、110°Cで2時間乾燥後、10時間かけて500°Cまで昇温し、さらに500°Cに8時間保持して焼成した(全て空気中)。焼成後、粉碎、ふるい分けし、0.25~2.0mmのものを試験に供した。完成品中のバインダー(アルミナ)の量は、約20重量%である。上記のように調製した触媒(Ag-H-FERと表記する)9.5mlを用いて、実施例1と同じ条件で試験した結果を表1に示す。

【0041】実施例8

硝酸銀0.09gを水8mlに溶かした。これに、調製例で用いたのと同じH-FER粉末3gを投入し、室温で攪拌しながらほぼ乾燥させた。さらに110°Cで2時間乾燥後、10時間かけて500°Cまで昇温し、500°Cに8時間保持して焼成した(全て空気中)。銀の担持量はAgとして2.0wt%であった。このようにして得た銀を担持したH型フェリエライト粉末の全量に、実施例2で用いたのと同じカタロイド(AS-3) 8.4gをバインダーとして添加し、円柱状に成形した。成形品を室温で3時間、110°Cで2時間乾燥後、10時間かけて500°Cまで昇温し、さらに500°Cに8時間保持して焼成した(全て空気中)。焼成後、粉碎、ふるい分けし、0.25~2.0mmのものを試験に供した。完成品中のバインダー(アルミナ)の量は、約20重量%である。上記のように調製した触媒(Ag/H-FERと表記する)9.5mlを用いて、実施例1と同じ条件で試験した結果を表1に示す。

【0042】実施例9

N.E.ケムキャット製硝酸ロジウム水溶液(Rh 7.45wt%) 1.36gを水350mlに溶解した(A液)。調製例で用いたのと同じH-FER粉末4gを水150ml中に投入して懸濁させた(B液)。B液をA液に合し、攪拌しながら60°Cに20時間保持して、ロジウムイオン($\text{Rh}^{(+3)}$)によるイオン交換

(6)

特開2002-219338

9

10

を行った。イオン交換後の試料をろ過により分離し、蒸留水で2回洗浄した。その後、110℃で2時間乾燥した後、5時間かけて500℃まで昇温し、さらに500℃に8時間保持して焼成した（全て空気中）。ロジウムの担持量はRhとして0.4wt%であった。このようにして得たRh(+3)イオンを担持したH型フェリエライト粉末の全量に、実施例2で用いたのと同じカタロイド(AS-3) 10.3gをバインダーとして添加し、円柱状に成形した。成形品を室温で3時間、110℃で2時間乾燥後、10時間かけて500℃まで昇温し、さらに500℃に8時間保持して焼成した（全て空気中）。焼成後、粉碎、ふるい分けし、0.25～2.0mmのものを試験に供した。完成品中のバインダー（アルミナ）の量は、約20重量%である。上記のように調製した触媒（Rh-H-FERと表記する）9.5mlを用いて、実施例1と同じ条件で試験した結果を表1に示す。

【0043】実施例10

五酸化バナジウム1.34gを水20gに懸濁させ、水浴上で70℃に加熱した。これに硫酸二水和物3.5gを徐々に加えながら攪拌した。硫酸を加え終わってから温度を90℃に上げ、約30分間攪拌して溶かした。この間、蒸発して減少する水分を補充するために途中で適宜水を加えた。このようにして得た五酸化バナジウム溶解液を、82g採取水を7.3g加えた。これに、調製例で用いたのと同じH-FER粉末3gを投入し、室温で攪拌しながらほぼ乾燥させた。さらに110℃で2時間乾燥後、10時間かけて500℃まで昇温し、500℃に8時間保持して焼成した（全て空気中）。バナジウムの担持量はVとして1.0wt%であった。このようにして得たバナジウム酸化物を担持したH型フェリエライト粉末の全量に、実施例2で用いたのと同じカタロイド(AS-3) 8.4gをバインダーとして添加し、円柱状に成形した。成形品を室温で3時間、110℃で2時間乾燥後、10時間かけて500℃まで昇温し、さらに500℃に8時間保持して焼成した（全て空気中）。焼成後、粉碎、ふるい分けし、0.25～2.0mmのものを試験に供した。完成品中のバインダー（アルミナ）の量は、約20重量%である。上記のように調製した触媒（V-H-FERと表記する）9.5mlを用いて、実施例1と同じ条件で試験した結果を表1に示す。

【0044】実施例11

タングステン酸アンモニウム五水和物0.22gと硫酸二水和物0.11gを水8mlに溶かした。これに、調製例で用いたのと同じH-FER粉末3gを投入し、室温で攪拌しながらほぼ乾燥させた。さらに110℃で2時間乾燥後、10時間かけて500℃まで昇温し、500℃に8時間保持して焼成した（全て空気中）。タングステンの担持量はWとして5.0wt%であった。このようにして得たタングステン酸化物を担持したH型フェリエライト粉末の全量に、実施例2で用いたのと同じカタロイド(AS-3) 8.4gをバインダーとして添加し、円柱状に成形した。成形品を室温で3時間、110℃で2時間乾燥後、10時間かけ

て550℃まで昇温し、さらに550℃に8時間保持して焼成した（全て空気中）。焼成後、粉碎、ふるい分けし、0.25～2.0mmのものを試験に供した。完成品中のバインダー（アルミナ）の量は、約20重量%である。上記のように調製した触媒（W-H-FERと表記する）9.5mlを用いて、実施例1と同じ条件で試験した結果を表1に示す。

【0045】実施例12

調製例で調製したのと同じH-FER(100)触媒 9.5mlを充填した反応管にNO 500ppm、ジメチルエーテル 500ppm、O₂ 10%、バランスHeの組成のガスに水分を10%添加したガスを空間速度12,800/hで流して反応させた。実施例1と同様にして測定したNOx除去率を表2に示す。

【0046】実施例13

実施例2で調製したのと同じH-FER(80)触媒 9.5mlを用いて実施例12と同じ条件で試験した結果を表2に示す。

【0047】実施例14

実施例5で調製したのと同じFe(II)-H-FER触媒 9.5mlを用いて実施例12と同じ条件で試験した結果を表2に示す。

【0048】実施例15

実施例6で調製したのと同じCo-H-FER触媒 9.5mlを用いて実施例12と同じ条件で試験した結果を表2に示す。

【0049】比較例1

東ソー製のNa型ZSM-5(SiO₂/Al₂O₃ = 23.8(モル比))粉末12gを脱イオン水で洗浄後、硝酸アンモニウム12gを溶解した水溶液500ml中に投入し、スターラで攪拌しながら95℃に2時間保持して、アンモニウムイオンによるイオン交換を行った。イオン交換後の試料を冷却してから、ろ過により分離し、蒸留水で8回洗浄した。上記の硝酸アンモニウムによるイオン交換、ろ過、洗浄操作を合計3回繰り返した後、110℃で2時間乾燥した。さらに2時間かけて300℃まで昇温、300℃に12時間保持して焼成し（全て空気中）、ZSM-5をH型に変えた。このようにして得たH型ZSM-5 5gに、実施例2で用いたのと同じカタロイド(AS-3) 14gをバインダーとして添加し、円柱状に成形した。成形品を室温で3時間、110℃で2時間乾燥後、10時間かけて550℃まで昇温し、さらに550℃に8時間保持して焼成した（全て空気中）。焼成後、粉碎、ふるい分けし、0.25～2.0mmのものを試験に供した。完成品中のバインダー（アルミナ）の量は、約20重量%である。上記のように調製した触媒（H-ZSM-5と表記する）9.5mlを用いて、実施例1と同じ条件で試験した結果を表1に示す。

【0050】比較例2

実施例2で用いたのと同じアルミナゾル（カタロイド AS-3）70gを90℃で約2時間乾燥して水分を減らしてから円柱状に成形した。成形品を室温で3時間、110℃で2時間乾燥後、10時間かけて550℃まで昇温し、さらに550℃に8時間保持して焼成した（全て空気中）。焼

(7)

特開2002-219338

11

成後、粉碎、ふるい分けし、0.25~2.0mmのもの9.5mlを触媒（Al₂O₃と表記する）として用い、実施例1と同じ条件で試験した結果を表1に示す。

【0051】比較例3

水9.5mlの中にCo(CH₃COO)₂・4H₂O 0.85gを溶かした溶液に、比較例2と同様に調製したアルミナ（0.25~2.0mm）9.5mlを投入し、振り混ぜながら1時間放置した。その後アルミナを溶液から分離し、110℃で2時間乾燥後、10時間かけて600℃まで昇温し、600℃に8時間保持して焼成した（全て空気中）。コバルトの担持量はCoとして2.0wt%であった。この全量を触媒（Co/Al₂O₃と表記する）として用い、実施例1と同じ条件で試験した結果を表1に示す。

【0052】比較例4

水350mlの中にCo(CH₃COO)₂・4H₂O 1.74gを溶かした（A液）。東ソー製のH型ベータゼオライト（H-BEA、SiO₂/Al₂O₃ = 27.3（モル比））粉末を空気中、500℃で5時間焼成した。焼成後のH-BEA 4gを水150ml中に投入して懸濁させた（B液）。B液をA液に合し、攪拌しながら60℃に20時間保持して、Co(2+)イオンによるイオン交換を行った。イオン交換後の試料をろ過により分離し、蒸留水で12回洗浄した。その後、110℃で2時間乾燥した後、5時間かけて500℃まで昇温し、さらに500℃に8時間保持して焼成した（全て空気中）。コバルトの担持量はCoとして0.9wt%であった。このようにして得たCo(2+)イオンを担持したH型ベ-

12

タゼオライト粉末の全量に、実施例2で用いたのと同じカタロイド（AS-3）10.6gをバインダーとして添加し、円柱状に成形した。成形品を室温で3時間、110℃で2時間乾燥後、10時間かけて500℃まで昇温し、さらに500℃に8時間保持して焼成した（全て空気中）。焼成後、粉碎、ふるい分けし、0.25~2.0mmのものを試験に供した。完成品中のバインダー（アルミナ）の量は、約20重量%である。上記のように調製した触媒（Co-H-BEAと表記する）9.5mlを用いて、実施例1と同じ条件で試験した結果を表1に示す。

【0053】比較例5

比較例1で調製したのと同じH-ZSM-5触媒 9.5mlを用いて実施例12と同じ条件で試験した結果を表2に示す。

【0054】比較例6

比較例2で調製したのと同じAl₂O₃触媒 9.5mlを用いて実施例12と同じ条件で試験した結果を表2に示す。

【0055】なお、表1は、NO 1000ppm、メタノール 2000ppm、O₂ 10%、バランスHeの組成のガスに水分を10%添加したガスを空間速度12,800/hで流して処理を行った結果（実施例1~11、比較例1~4）を示したのであり、また表2は NO 500ppm、ジメチルエーテル 500ppm、O₂ 10%、バランスHeの組成のガスに水分を10%添加したガスを空間速度12,800/hで流して処理を行った結果（実施例12~15、比較例5~8）を示したものである。

【0056】

【表1】

(8)

特開2002-219338

13

14

【表1】

反応ガス組成 NO 1000ppm, CO 2000ppm, O₂ 10%, バランス He, + B4 10%

		温 度 (°C)						
		250	300	350	400	450	500	550
	触 媒	NOx除去率 (%)						
実施例 1	H-FER (100)		14.7	29.4	65.6	95.1	94.9	87.2
実施例 2	H-FER (80)		18.7	41.8	97.4	98.7	98.0	77.3
実施例 3	H-FER (50)		28.2	74.3	98.3	96.8	88.4	64.9
実施例 4	H-FER (20)		18.3	29.8	65.9	99.0	94.6	79.1
実施例 5	Fe (II)-H-FER	11.5	52.6	93.6	98.5	96.7	85.9	
実施例 6	Co-H-FER	46.3	86.9	96.1	96.4	87.1	70.0	
実施例 7	Ag-H-FER	16.1	71.3	60.6	39.0	25.8	18.9	
実施例 8	Ag/H-FER	13.8	59.8	83.3	61.3	46.3	37.1	
実施例 9	Rh-H-FER	16.4	49.7	72.2	18.3	11.0	10.8	
実施例 10	V/H-FER	25.1	62.7	73.1	68.7	63.3	35.7	
実施例 11	W/H-FER			26.4	87.0	91.0	96.1	84.9
比較例 1	Ti-ZSM-5		19.8	39.9	71.3	62.3	66.7	27.6
比較例 2	Al ₂ O ₃		9.7	36.6	54.4	46.4	32.3	19.8
比較例 3	Co/Al ₂ O ₃		44.7	69.3	88.6	80.1	9.7	
比較例 4	Co-H-BEA	3.7	5.9	2.4	3.2	8.3	8.5	

【0057】

* * 【表2】

【表2】

反応ガス組成 NO 500ppm, CH₄/C₂H₆ 500ppm, O₂ 10%, バランス He, + H₂O 10%

		温 度 (°C)					
		250	300	350	400	450	500
	触 媒	NOx除去率 (%)					
実施例 12	H-FER (100)		25.6	49.4	73.8	40.6	28.3
実施例 13	H-FER (80)		37.4	87.1	86.4	38.7	26.5
実施例 14	Fe (II)-H-FER	19.1	65.6	95.3	60.3	32.0	23.1
実施例 15	Co-H-FER	49.1	79.7	92.7	46.9	29.1	22.9
比較例 5	H-ZSM-5		22.7	37.2	41.2	3.7	6.2
比較例 6	Al ₂ O ₃		4.5	15.4	48.8	23.4	13.4

【0058】

【発明の効果】本発明によれば、一酸化炭素、水素、炭化水素等の可燃分に対する理論反応量以上の酸素を含有

する排ガス中の窒素酸化物を、250～550℃の広範囲な温度で、かつ水蒸気などの影響を受けずに、効率よく窒素にまで還元除去することができる。

(9)

特開2002-219338

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

B 0 1 D 53/36

1-72-D (参考)

1 0 2 D

(72)発明者 国森 公夫

茨城県つくば市天王台1丁目1番地1 筑
波大学内

F ターム(参考) 3G091 AA12 AA18 AB05 BA14 GB00X

GB02W GB06W GB07W GB10X

4D048 AA06 AB02 AC09 BA11X

BA23X BA27X BA33X BA34X

BA36X BA37X